

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-24400

(43) 公開日 平成7年(1995)1月27日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D 1/18		8720-4D		
// G 0 2 B 1/10		7724-2K	G 0 2 B 1/ 10	Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平5-169261

(22) 出願日 平成5年(1993)7月8日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 足立 真哉

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 下山 直樹

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 前川 正樹

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 被膜の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 均一な膜厚で、外観異常のない被膜の製造方法を提供するものである。

【構成】 ディップコート法において、被コーティング物をコーティング組成物に浸漬する前5分以内に、コーティング組成物を攪拌することを特徴とする被膜の製造方法。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ディップコート法において、被コーティング物をコーティング組成物に浸漬する前 5 分以内に、コーティング組成物を撹拌することを特徴とする被膜の製造方法。

【請求項 2】請求項 1 において、コーティング組成物中に無機微粒子を含有することを特徴とする被膜の製造方法。

【請求項 3】被コーティング物が樹脂成形体であることを特徴とする請求項 1 記載の被膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、膜厚が均一で、外観異常のない被膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般にプラスチック材料は軽量で、耐衝撃性、加工性および大量生産性に優れることから、近年光学フィルター、光学レンズおよび光ディスク等の光学素子用材料としての需要が拡大しつつある。これらの光学素子用プラスチック材料としては、現在、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、N-置換マレイミド共重合体などの透明性樹脂が知られている。しかし、一般にプラスチック光学素子は無機ガラスに比べて、表面硬度が低いという欠点を有しており、これを改良しようとする試みが、すでに数多く提案されている。例えば、プラスチック基材表面に SiO₂ などの無機物を真空蒸着により被覆する方法（特開昭 58-204031 号公報）やプラスチック基材の表面に、ポリオルガノシラン系ハードコート膜やアクリル系ハードコート膜を設ける方法（USP 3, 986, 997、USP 4, 211, 823、特開昭 57-168922 号公報、特開昭 5-38262 号公報、特開昭 59-51908 号公報、特開昭 59-51954 号公報、特開昭 59-78240 号公報、特開昭 59-89368 号公報、特開昭 59-102964 号公報、特開昭 59-109528 号公報、特開昭 59-120663 号公報、特開昭 59-155437 号公報、特開昭 59-174629 号公報、特開昭 59-193969 号公報、特開昭 59-204669 号公報）が開示されている。

【0003】また、従来から被膜の塗布手段としては、ディップコート、バーコート、スピンコート、スプレーコート、はけ塗り、ロールコート、フローコート等の方法が使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記従来技術である SiO₂ などの無機物の真空蒸着による表面硬度の改良は、高硬度である反面、基材との密着性、耐熱性、耐光性などを低下させる大きな問題点があり、また、特開昭 59-38262 号公報、特開昭 59-51908 号公

報などに開示されているシラン系およびアクリル系のハードコート膜を設ける技術では耐熱性は幾分改善されるもののその効果は不十分なものであった。

【0005】また、その機能を高めるために、ハードコート膜付き光学素子用プラスチック材料上に、透明導電膜、反射防止膜、ガスバリア膜等を単独あるいは組み合わせて積層した場合、透明導電膜、反射防止膜、ガスバリア膜と樹脂成形体の線膨張率や吸湿寸法変化の差が大きいため、加熱等によって、これらの膜に容易にクラックが発生し耐久性が劣るといった問題があった。

【0006】また、例えば液晶用プラスチック基板用途に使用する場合、透明導電膜の耐久性を高めるため、ハードコート膜中の無機微粒子を増加させる等の方法が試みられている。この様な、高い表面精度が必要で、被膜の膜厚ムラや、表面の異物が致命的な欠点となる用途については、従来から、ディップコート法によるコーティングがなされてきた。しかし、引き上げ作業中の液面の振動、被コーティング物の揺れ、引き上げ速度の変化および、コーティング組成物、特に塗料槽表面の濃度ムラ等により被膜の外観不良、および膜厚むらが発生したり、また、無機微粒子の凝集が原因の異物による外観不良が発生する等の問題があった。特に塗料槽表面の塗料において、溶剤蒸発により組成が変化することを原因とする塗布ムラが観察されており、ディップコート法における大きな問題となっている。

【0007】本発明は、上記問題を解決しようとするものであり、均一な膜厚で、表面欠陥のない被膜の製造方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、下記の構成を有する。

【0009】「ディップコート法において、被コーティング物をコーティング組成物に浸漬する前 5 分以内に、コーティング組成物を撹拌することを特徴とする被膜の製造方法。」まず、コーティング組成物について説明する。

【0010】コーティング組成物は被コーティング物にコーティング可能であれば、特に制限はないが、加熱や紫外線照射等により硬化されるものが好ましい。

【0011】例えば、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、セルロース類、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、尿素樹脂、ナイロン樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂などの樹脂をそれぞれ単独、あるいは 2 種以上を含有したものが挙げられる。特に表面硬度が重要な用途には、硬化可能な樹脂であることが好ましく、例えばアクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、メラミン系樹脂などの単独系ないしは複合系が好ましく使用される。

【0015】例えば、液晶ディスプレイ用プラスチック基板に塗布されるコーティング組成物は、熱的特性の向上、透明導電膜の耐久性の観点から、無機微粒子の使用が特に好ましく、シリカや酸化アンチモンが好適である。これらの無機微粒子は、作業性向上、透明性付与の点から、コロイド状に分散したゾルとしてコーティング組成物中に均一に混合させることが好ましい。コロイド状に分散したゾルの具体的な例としては、シリカゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル、セリアゾル、酸化アンチモンゾル、フッ化マグネシウムゾル、インジウムスズ酸化物（ITO、Indium Tin Oxide）ゾル、酸化スズゾルなどが挙げられる。また、無機微粒子の平均粒子径は特に限定されないが、通常は $1 \sim 200 \text{ m}\mu$ 、好ましくは $5 \sim 60 \text{ m}\mu$ 、さらに好ましくは $8 \sim 50 \text{ m}\mu$ のものが使用される。平均粒子径が $200 \text{ m}\mu$ を越えるものを使用した場合は、生成する被膜の透明性が悪く、濁りが大きくなる傾向がある。また、 $5 \text{ m}\mu$ 未満や $100 \text{ m}\mu$ を越え、被コーティング物上に積層された透明導電膜、反射防止膜、ガスバリア膜等の機能性膜の耐久性が不十分となる傾向にある。また、無機微粒子の分散性を改良するために各種の微粒子表面処理を行っても、あるいは、各種の界面活性剤やアミンなどを添加してあっても何ら問題はない。

[illegible]

シシラン、 γ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、

(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプロポキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、 γ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 γ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、 δ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、 δ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン、トリアシルオキシシラン、またはトリフェノキシシラン類またはその加水分解物、およびジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルメトキシエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジアセトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピル

ビニルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルフェニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルフェニルジエトキシシランなどのジアルコキシシラン、ジフェノキシシランまたはジアシルオキシシラン類またはその加水分解物を挙げることができる。これらの有機ケイ素化合物は一種または二種以上使用することも可能である。とくに染色性を付与する目的にはエポキシ基、グリシドキシ基を含む有機ケイ素化合物の使用が好適であり、高付加価値なものとなる。

【0018】また、有機ケイ素化合物は、キュア温度を下げ、硬化をより促進させるためには加水分解して使用することが好ましい。加水分解は純水または塩酸、酢酸あるいは硫酸などの酸性水溶液を添加、攪拌することによって製造される。さらに、純水あるいは酸性水溶液の添加量を調節することによって加水分解の度合いをコントロールすることも容易に可能である。加水分解に際しては、一般式(1)で示される化合物に含まれる加水分解性基と等モル以上、3倍モル以下の純水または酸性水溶液の添加が硬化促進の点で好ましい。

【0019】加水分解に際しては、アルコール等が生成してくるため無溶媒で加水分解することが可能であるが、加水分解をさらに均一に行なう目的で有機ケイ素化合物と溶媒とを混合した後、加水分解を行なうことも可能である。また、目的に応じて加水分解後のアルコール等を加熱および/または減圧下に適量除去して使用することも可能であるし、その後に適当な溶媒を添加することも可能である。

【0020】さらに、ガスバリア性や防曇性が必要な用途には、ポリビニルアルコールの使用も可能である。ポリビニルアルコールの鹸化度や重合度は、ガスバリア性、防曇性および作業性の観点から、適宜実験的に定められるべきであるが、鹸化度50~95モル%、平均重合度300~1200が好ましく使用される。

【0021】さらに、本発明に用いられるコーティング組成物は、作業性向上、被膜厚さ調節などの目的で、通常、揮発性溶媒に希釈し使用される。溶媒として使用されるものは、特に限定されないが、使用にあたっては被コーティング物の表面性状を損なわぬことが要求され、さらには組成物の安定性、被コーティング物に対するぬれ性、揮発性などをも考慮して決められるべきである。また、溶媒は一種のみならず二種以上の混合物として用いることも可能である。これらの溶媒としては水、アルコール、エステル、エーテル、ケトン、ハロゲン化炭化水素、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素あるいは非プロトン性極性溶媒などの溶媒が挙げられる。無機微粒子の分散性などの点から、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、 n -プロピルアルコール、ジメチルホルムアミド、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、1,

4-ジオキサン、フェニルセロソルブ、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の溶媒が好ましく用いられる。

【0022】さらに、本発明に使用されるコーティング組成物には、硬化促進、低温硬化などを可能とする目的で各種の硬化剤が併用可能である。これらの硬化剤の具体例としては、各種の有機酸およびそれらの酸無水物、窒素含有有機化合物、各種金属錯体化合物、あるいは金属アルコキシド、さらにはアルカリ金属の有機カルボン酸塩、炭酸塩などの各種塩、さらには、過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤などが挙げられる。これらの硬化剤は2種以上混合して使用することも可能である。これらの硬化剤の中でも本発明の目的には、コーティング組成物の安定性、コーティング後の被膜の着色の有無などの点から、特に下記に示すアルミニウムキレート化合物が有用である。

【0023】ここでいうアルミニウムキレート化合物とは、例えば、

一般式 AlX_nY_{3-n}

で示されるアルミニウムキレート化合物である。ただし、式中のXはOL（Lは低級アルキル基を示す）、Yは、

一般式 $M^1COCH_2COM^2$

(M^1 、 M^2 はいずれも低級アルキル基)で示される化合物に由来する配位子および

一般式 $M^3COCH_2COOM^4$

(M^3 、 M^4 はいずれも低級アルキル基)で示される化合物に由来する配位子から選ばれる少なくとも一つであり、nは0、1または2である。

【0024】一般式 AlX_nY_{3-n} で示されるアルミニウムキレート化合物としては、各種化合物を挙げることができるが、組成物への溶解性、安定性、硬化触媒としての効果などの観点からとくに好ましいのは、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、アルミニウムジ-*n*-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-*i*so-プロポキシドモノメチルアセトアセテートなどである。これらは単独あるいは二種以上を混合して使用することも可能である。

【0025】また、本発明に使用されるコーティング組成物中には各種染料、とくに分散染料によって染色可能なものがあるが、染色品の場合、その耐光堅牢度を向上させる目的から各種の遷移金属化合物またはその反応生成物が添加されていてもさしつかえない。これらの金属化合物の具体的な例としては、例えばアセチルアセトネート金属塩、ビスジチオール- α -ジケトン金属塩、ビスフェニルチオール金属塩、ビスフェニルジチオール金属塩、チオカテコール金属塩、ジチオカルバミン酸金属塩、サリチルアルデヒドオキシム金属塩、チオビスフェ

ノレート金属塩、亜ホスホン金属塩が挙げられる。中でもアセチルアセトネートキレート化合物が塗料中の安定性が良好であり好ましく用いられる。これらの遷移金属化合物の添加量としては、被コーティング物の用途、希釈溶剤の種類や他成分の種類により実験的に定められるべきであるが、溶解性、塗膜の白化などの点から生成被膜中に0.001~10重量%の範囲で好ましく用いられる。0.001重量%より少ないと添加効果が得られず、10重量%以上の添加は塗膜のくもりが激しく好ましくない。また、これら遷移金属化合物は透し被膜形成途中に何らかの化学変化によって金属の結合状態が変化しても何ら問題はないが、より大きな効果を得るためにはキレート化合物として被膜中に含まれていることが好ましい。

【0026】本発明に使用されるコーティング組成物には、塗布時におけるフローを向上させ、被膜の平滑性を向上させて被膜表面の摩擦係数を低下させる目的で各種の界面活性剤を添加することも可能であり、とくにジメチルポリシロキサンとアルキレンオキシドとのブロックまたはグラフト共重合体、さらには、フッ素系界面活性剤などが有効である。これらの使用量としては、0.01~5重量%が好ましく、5重量%を越えると透明性が不十分となり、0.01重量%未満ではコーティングむらが発生したりする等の添加効果が不十分となる傾向にある。

【0027】さらに本発明の透明被膜形成時に使用されるコーティング組成物中には、被膜性能、透明性などを大幅に低下させない範囲で無機微粒子以外の無機酸化物なども添加することができる。これらの添加物の併用によって基材との密着性、耐薬品性、表面硬度、耐久性、染色性などの諸特性を向上させることができる。前記の添加可能な無機材料としては以下の一般式(2)で表される金属アルコキシド、キレート化合物および/またはその加水分解物が挙げられる。

【0028】 $M(OR)_m$ (2)

(ここでRはアルキル基、アシル基、アルコキシアルキル基であり、mは金属Mの電荷数と同じ値である。Mとしてはケイ素、チタン、ジルコン、アンチモン、タンタル、ゲルマニウム、アルミニウムなどである。)さらに耐候性を向上させる目的で紫外線吸収剤、また耐熱劣化向上法として酸化防止剤を添加することも可能である。

【0029】本発明に使用されるコーティング組成物の硬化は加熱処理、紫外線照射、プラズマ処理等によって可能であるが、加熱硬化の場合、加熱温度はコーティング組成物の組成、被コーティング物の耐熱性を考慮して適宜選択されるが、好ましくは50~250℃である。また、硬化後の被膜の膜厚としては、0.1~10μmが好ましい。0.1μm未満では、表面硬度が不十分となり、10μmを越えると透明性が不十分となる傾向にある。

【0030】本発明はディップコート法による被膜の製造方法についてであるが、ディップコート法とは、コーティング組成物中に被コーティング物を浸漬し、被コーティング物を引き上げ、塗布されたコーティング組成物を加熱等で硬化させる方法である。

【0031】本発明においては、被コーティング物をコーティング組成物中に浸漬する前5分以内に、コーティング組成物を攪拌する必要がある。攪拌は通常公知の方法で行われるが、例としては、攪拌羽による攪拌やコーティング組成物のポンプ循環による攪拌、および超音波による攪拌等が挙げられる。また、塗料槽表面部分の塗料をヘラ状のものでかき取り、塗料槽表面の濃度異常や異物が混入しているなどの異常が生じている塗料をのぞくことも有効であり、本発明における攪拌に含まれる方法である。特に、有効な攪拌が行われる点から、ポンプ循環による攪拌が好ましい。循環方法は従来公知の方法が使用可能であるが、プランジャーポンプ、ローターリーポンプ等を用いることができる。また、このとき同時に濾過を行う循環濾過を行うことが望ましい。この濾過により、凝集物が除去され、塗布物の品質は飛躍的に向上する。濾過における濾材および濾材のメッシュは適宜実験的に求められるべきであるが、 $10\mu\text{m}$ 以下のポリテトラエチレン製、ポリプロピレン製、ニトロセルロース製などの濾材が好ましい。

【0032】本発明において、攪拌を行わずに、連続してコーティングする場合、経時に伴いコーティング組成物の液面と内部に濃度ムラが生じ、塗膜の膜厚にムラができたり、外観異常の原因となる傾向にある。また、無機微粒子含有のコーティング組成物使用の場合、コーティング槽内壁、あるいはオーバーフロー可能なコーティング槽の場合は上壁に、無機微粒子の凝集物が付着し、被コーティング物の浸漬により、コーティング組成物液面が上昇し、無機微粒子の凝集物をコーティング組成物内に取り込み、異物の原因となる場合がある。特に、コーティング組成物中の無機微粒子の含有量が10重量%以上の場合は、循環濾過による攪拌が好ましい。さらに好ましくは、コーティング組成物中の無機微粒子の含有量が15重量%以上の場合である。

【0033】コーティング組成物の攪拌は、被コーティング物をコーティング組成物中に浸漬する前5分以内に少なくとも1度行えばよいが、浸漬する前5分より前に攪拌しても、攪拌効果がなく、塗膜の膜厚にムラができたり、異物等による表面欠陥が発生する傾向にある。ただし浸漬する前5分より前に攪拌を開始し、浸漬する前5分以内まで継続して攪拌を行うことは何らさしつかえない。攪拌時間は、被コーティング物をコーティング組成物中に浸漬する少なくとも5分前以内に攪拌できれば、特に制限はないが、10秒以上、好ましくは20秒以上、さらに好ましくは30秒以上である。

【0034】また、異物等による表面欠陥の完全防止の

観点から、被コーティング物をコーティング組成物中に浸漬する少なくとも3分前以内に攪拌することがより好ましく、さらに好ましくは30秒前以内である。また、被コーティング物の浸漬中の攪拌は可能であるが、引き上げ作業中の攪拌は、コーティング組成物の塗布ムラの原因となるため好ましいとは言えず、引き上げ作業中には、コーティング組成物の液面をできる限り波立たせないことが好ましい。

【0035】被コーティング物の浸漬速度としては、特に制限はないが、50cm毎秒～10cm毎秒が好ましい。被コーティング物を引き上げは、塗布膜厚の均一化を狙う場合は、一定速度で引き上げることが好ましい。引き上げ速度は、実験により適宜定められるべきであるが、50cm毎秒～3cm毎秒が好ましい。

【0036】本発明に使用される、被コーティング物は、ディップコートが可能であれば、その形状、材質に特に限定はない。例えば、形状としては、板状物、ガット状物、チューブ状物、レンズ状物や、玩具、楽器、スポーツ用品等の複雑な形状の物等が挙げられる。材質としては、ガラス、金属、木材、紙、プラスチック、および各種素材の複合材料等が挙げられる。

【0037】本発明は、特にプラスチック材料にコーティング組成物を塗布し、耐擦傷性の向上を図ったり、ガスバリア性や導電性等を付与し、機能性を向上をする場合に、有効に使用される。

【0038】本発明におけるコーティング組成物の塗布にあたっては、清浄化、密着性、耐水性等の向上を目的として、被コーティング物に各種の前処理を施すことも有効な手段であり、とくに好ましく用いられる方法としては活性化ガス処理、薬品処理、紫外線処理などが挙げられる。

【0039】前記活性化ガス処理とは、常圧もしくは減圧下において生成するイオン、電子あるいは励起された気体による処理である。これらの活性化ガスを生成させる方法としては、例えばコロナ放電、減圧下での直流、低周波、高周波あるいはマイクロ波による高電圧放電などによるものである。とくに減圧下での高周波放電によって得られる低温プラズマによる処理が、再現性、生産性などの点から好ましく使用される。

【0040】ここで使用されるガスは特に限定されるものではないが、具体例としては酸素、窒素、水素、炭酸ガス、二酸化硫黄、ヘリウム、ネオン、アルゴン、フロン、水蒸気、アンモニア、一酸化炭素、塩素、一酸化窒素、二酸化窒素などが挙げられる。これらは一種のみならず二種以上混合しても使用可能である。前記の中で好ましいガスとしては、酸素を含んだものが挙げられ、空気などの自然界に存在するものであっても良い。さらに好ましくは、純粋な酸素ガスが密着性向上に有効である。さらには同様の目的で前記処理に際しては被処理基材の温度を上げることも可能である。

【0041】一方、薬品処理の具体例としては苛性ソーダなどのアルカリ処理、塩酸、硫酸、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウムなどの酸処理、有機溶剤処理などが挙げられる。以上の前処理は連続的、または段階的に併用して実施することも十分可能である。

【0042】本発明のコーティング方法は、樹脂成形体、金属製品、ガラス、紙製品、木工製品等あらゆる材料に適用可能であるが、特に、樹脂成形体の表面保護や、樹脂成形体上に透明導電膜、反射防止膜、ガスバリア膜等の機能性膜を単独、あるいは組み合わせて積層し機能付与する場合に樹脂成形体と該機能性膜との緩衝材としての被膜形成、あるいは、透明導電膜、ガスバリア膜の形成に有用である。また、透明導電膜、反射防止膜、ガスバリア膜等の機能性膜を、保護する被膜の形成にも使用できる。

【0043】例えば、耐熱性、透明性、耐溶剤性、ガスバリア性、低表面抵抗の必要な、液晶ディスプレイ用プラスチック基板用途などには、樹脂成形体上に、本発明の製造方法で、樹脂成形体と無機膜との緩衝効果のある透明被膜を形成し、SiO₂を主成分としてなるガスバリア膜、ITOを主成分としてなる透明導電膜を積層して、導電膜付き樹脂板として使用したり、ポリビニルアルコールとSiO₂を主成分としてなるガスバリア膜、および樹脂成形体と無機膜との緩衝効果のある透明被膜を本発明の製造方法で形成し、さらに、ITOを主成分としてなる透明導電膜を積層して、導電膜付き樹脂板として使用できる。

【0044】上記目的に使用される樹脂成形体としては、ガラス転移温度130℃以上の樹脂成形体であれば特に限定されず使用可能であるが、150℃以上のガラス転移温度を持つ樹脂であれば、耐熱性がさらに良好となりより好ましく用いられる。ここで、ガラス転移温度とは、高分子が非晶性のガラス状態からゴム状態へ変わる温度を示すが、転移領域においては弾性率、膨脹率、熱含量、屈折率、誘電率などの諸特性が変化する。これらの特性の変化からガラス転移温度の測定が可能であり、具体的には示差走査熱量分析(DSC)などによる公知の手法により評価できる(例えばJIS K7121)。示差走査熱量分析によるガラス転移温度の測定の場合、樹脂成形体自体あるいはそれを加熱処理したものを評価することによりガラス転移温度を求めることができるが、透明被膜が十分に薄い場合は、樹脂成形体に透明被膜を設けた物品のガラス転移温度を透明樹脂のガラス転移温度とみなすことも可能である。

【0045】また、樹脂成形体の機械的特性は、室温における曲げ弾性率を指標として表した場合、好ましくは200kg/mm²であり、より好ましくは330kg/mm²以上である。さらに、樹脂成形体の透明性は、無着色時の全光線透過率を指標として表した場合、60%以上が好ましく、より好ましくは80%以上である。

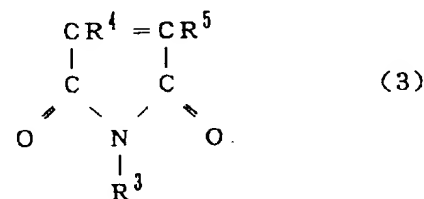
樹脂成形体は、透明性を損なわない範囲で無機物などとの複合系にすることも可能であり、また、シロキサン結合やフォスファゼン結合などの無機性結合が含まれていても何ら問題はない。

【0046】樹脂成形体の成分としては、例えばポリメタクリル酸、ポリカルボキシフェニルメタクリルアミドなどのポリメタクリル酸系樹脂やポリ(ビフェニル)スチレンなどのポリスチレン系樹脂などに代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)に代表されるポリエーテル系樹脂、ポリ(オキシカルボニルオキシ-1,4-フェニレンイソプロピリデン-1,4-フェニレン)に代表されるポリカーボネート系樹脂、ポリ(オキシ-2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブチレンオキシテレフタロイル)に代表されるポリエステル系樹脂、ポリ(オキシ-1,4-フェニレンスルホニル-1,4-フェニレン)、ポリ(オキシ-1,4-フェニレンイソプロピリデン-1,4-フェニレンオキシ-1,4-フェニレンスルホニル-1,4-フェニレン)などに代表されるポリスルホン系樹脂、ポリ(イミノイソフタロイルイミノ-4,4'-ビフェニレン)に代表されるポリアミド系樹脂、ポリ(チオ-1,4-フェニレンスルホニル-1,4-フェニレン)に代表されるポリスルフィド系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリフォスファゼン系樹脂などを挙げることができ、これらの高分子群において架橋構造を導入することも可能である。特に、透明性および成形性の観点からマレイミド系樹脂が好ましく、不飽和基を2個以上有する多官能単量体を含有してなる組成物を重合してなるマレイミド系共重合体がより好ましく用いられる。

【0047】上記共重合体としては、下記一般式(3)で表される単量体を20~98重量%、および不飽和基を2個以上有する多官能単量体を2~80重量%含有し、かつ、該一般式(3)で表される単量体と該不飽和基を2個以上有する多官能単量体との合計重量割合が、30重量%以上である組成物を重合してなる共重合体が好ましく用いられる。

【0048】

【化1】



(式中、R³は水素、炭素数1~20の炭化水素基から選ばれる置換基を表わす。R⁴、R⁵は水素、メチル基

およびエチル基から選ばれる置換基を表わす。) 一般式 (3) で表されるマレイミド誘導体化合物に含まれる R^4 と R^5 については、それぞれが同種であっても、異種であってもよい。

【0049】 R^3 が炭化水素基である場合、具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、オクタデシル基などの直鎖状アルキル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基などの分枝状アルキル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、メチルフェニル基などのアリール基、ベンジル基、フェネチル基などのアラールキル基など各種の例を挙げることができる。

【0050】 さらに、 R^4 、 R^5 および R^3 は、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン基、シアノ基、カルボキシ基、スルホン酸基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基などの各種置換基で置換されたものであってもよい。

【0051】 一般式 (3) で示される化合物の具体例としては、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-*o*-メチルフェニルマレイミド、N-*m*-メチルフェニルマレイミド、N-*p*-メチルフェニルマレイミド、N-*o*-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-*m*-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-*p*-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-メトキシフェニルマレイミド、N-*m*-メトキシフェニルマレイミド、N-*p*-メトキシフェニルマレイミド、N-*o*-クロロフェニルマレイミド、N-*m*-クロロフェニルマレイミド、N-*p*-クロロフェニルマレイミド、N-*o*-カルボキシフェニルマレイミド、N-*p*-カルボキシフェニルマレイミド、N-*p*-ニトロフェニルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-イソプロピルマレイミドなどが挙げられる。

【0052】 これらの単量体は、一種で、あるいは、二種以上の混合物として用いてもよい。また、かかるマレイミド化合物の中でも耐熱性テスト後の黄変、耐候性の点からは、特にアルキルマレイミド、シクロアルキルマレイミドが好ましく、特にN-*i*s-o-プロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドが好ましい。さらには、キャスト重合時のモノマ溶液の調製の容易さ、および前記特性を満足させ得るという点から、N-*i*s-o-プロピルマレイミドとN-シクロヘキシルマレイミドなどのN-アルキルマレイミドとN-脂環式アルキルマレイミドの併用が最も好ましい。併用時のN-アルキルマレイミドとN-脂環式アルキルマレイミドの比率は、不飽和基を2個以上有する多官能単量体の種類、量などにより、適宜、実験的に定められるべきものであるが、通常は併用の効果を発現させるためには、N-アルキルマレイミド100重量部に対して、N-脂環式マレイミド

ドを10重量部から500重量部の範囲で使用するものが好ましい。

【0053】 次いで、不飽和基を2個以上有する多官能単量体について説明する。すなわち、不飽和基を2個以上有する多官能単量体とは、前記マレイミドと共重合可能な不飽和官能基を2個以上有するモノマであり、共重合可能な官能基としては、ビニル基、メチルビニル基、アクリル基、メタクリル基などが挙げられる。また、一分子中に異なる共重合可能な官能基が2個以上含まれるモノマも本発明で言うところの多官能単量体に含まれる。

【0054】 以上のような不飽和基を2個以上有する多官能単量体の好ましい具体例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロール(ジ/トリ)(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(ジ/トリ)(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(ジ/トリ/テトラ)(メタ)アクリレートなどの多価アルコールのジ、トリ、テトラ(メタ)アクリレート類、*p*-ジビニルベンゼン、*o*-ジビニルベンゼンなどの芳香族多官能モノマ、(メタ)アクリル酸ビニルエステル、(メタ)アクリル酸アリルエステルなどのエステル類、ブタジエン、ヘキサジエン、ペンタジエンなどのジエン類、ジクロロホスファゼンを原料として重合多官能基を導入したホスファゼン骨格を有するモノマ、トリアリルイソシアヌレートなどの異原子環状骨格を有する多官能モノマなどが挙げられる。上記マレイミド系共重合体組成物中には、前述の一般式(3)で表わされる単量体が20~98重量%含有されていることが好ましく、20重量%未満の場合には十分な耐熱性、機械的強度、光学等方性などの特性を満足させることができない場合がある。また、98重量%を越える場合には、架橋度が低下し、耐溶剤性、低吸水性化などが不十分である場合がある。さらに、30~80重量%であることが好ましく、さらに好ましくは40~60重量%である。

【0055】 一方、不飽和基を2個以上有する多官能単量体は、架橋重合体組成物中に2~80重量%の割合で含有されていることが好ましく、2重量%未満の場合には架橋が充分に進行せず、耐熱性、耐溶剤性などの低下が認められる傾向がある。また、80重量%を越えると、耐衝撃性などが低下し、プラスチックとしての特性低下が著しくなるといった問題が生じる場合がある。

【0056】 さらに、上記マレイミド系共重合体組成物中には、機械的強度の向上、光学等方性向上、高屈折率化、低吸水性化、染色性向上、耐熱性向上、耐衝撃性向上などを目的として、各種の共重合可能なモノマが好ましく併用される。かかる併用可能なモノマとしては、芳香族ビニル系単量体、オレフィン系ビニル単量体、(メタ)アクリル酸およびそのエステル系単量体、多価カル

ボン酸無水物などが挙げられる。かかる芳香族ビニル系単量体の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、クロロスチレンおよびブロモスチレンなどが挙げられる。通常は、性能および工業的に入手し易いなどの点からスチレン、 α -メチルスチレンおよび*p*-メチルスチレンなどが用いられる。また、その他のビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸、メタクリル酸などの(メタ)アクリル酸(エステル)系単量体、無水マレイン酸などが好ましい具体例として挙げられる。低吸水性が必要な用途には、ビニルシクロヘキサン等のビニルシクロアルカンの共重合が効果的である。

【0057】上記ポリオレフィン系共重合体組成物における一般式(3)で表されるモノマと、不飽和基を2個以上有する多官能単量体との合計含有量は、架橋樹脂組成物中、30重量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは40重量%以上である。すなわち、30重量%未満では、透明性、耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性などが不十分なポリマとなる場合がある。

【0058】また、樹脂成形体には、耐光性、耐酸化劣化性、帯電防止性を向上させる目的から各種紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤を添加することもある。とくに耐薬品性や耐熱性を低下させずに、これらの性能を向上させることが可能なことから紫外線吸収性、あるいは、酸化防止性を有するモノマを共重合することが好ましい。かかるモノマの好ましい例としては、不飽和二重結合を有するベンゾフェノン系紫外線吸収剤、不飽和二重結合を有するフェニルベンゾエート系紫外線吸収剤、ヒンダードアミノ基を置換基として有する(メタ)アクリルモノマなどが挙げられる。これらの共重合モノマは0.5~20重量%の範囲で使用されることが好ましい。0.5重量%未満の場合には添加効果が認められず、また、20重量%を越える場合には、耐熱性、機械的強度などが低下する傾向がある。

【0059】樹脂成形体の重合方法に関しては、特に制限はなく、通常公知の方法で重合することができる。樹脂成形体がビニル系共重合体の場合、ラジカル開始剤の存在下または非存在下に上記の単量体混合物を所定の温度条件下に保つことによって重合することができる。塊状重合、溶液重合、懸濁重合および注型重合等各種の方法を用いることができる。本発明の樹脂成形体の重合度に関しては、特に制限はないが、重合率は高い方が好ましく、透明被膜などの溶液コーティング、真空蒸着などの後加工を考慮すると90%以上が好ましい。本発明の透明樹脂の重合は、30~250℃の温度範囲で行うことが可能であるが、重合温度を130℃以上、より好ま

しくは150℃以上により重合率を高めることができる。

【0060】また、樹脂成形体の成形法に関しても特に制限はないが、効果的な成形法としては、注型重合法が挙げられる。

【0061】本発明における樹脂成形体の機械的特性は、170℃での曲げ弾性率を指標として表した場合、耐熱性が重要な用途では、20 kg/mm²~300 kg/mm²であることが好ましい。20 kg/mm²未満であると、剛性不足であり機械的特性に問題が生じ、また、300 kg/mm²を越えると、ハンドリングにおいて架橋樹脂に割れなどが発生し、歩留りが悪いなどの問題を生じる場合がある。上記の曲げ弾性率を達成するために、本発明においては、上記で得られた架橋樹脂および透明被膜を熱処理することが必要である。熱処理方法としては、ヒーターなどによる方法、赤外線などの光照射による方法など公知の方法を用いることができる。

【0062】また、熱処理雰囲気としては、気体中、溶液中、減圧下などが挙げられる。好ましくは、被処理体の酸化などによる黄変、作業の容易性の観点から、特に減圧下ないしは窒素、二酸化炭素、ヘリウム、ネオン、アルゴンなどの気体雰囲気中が適用される。これらは、一種のみならず、二種以上混合しても使用可能である。熱処理温度としては、適用される基体および透明被膜によって決定されるべきであるが、通常は100~300℃、より好ましくは120~250℃が適用される。これより低温では、明らかな効果が認められず、また、これより高温になると熱分解、亀裂発生などが起り、さらには黄変などの問題を生じ易くなる。さらに、熱処理時間としては、適用される架橋樹脂の形状、透明被膜および熱処理温度を考慮し、適宜選択されるが、好ましくは1秒~24時間、より好ましくは1分から12時間である。これより短いと明らかな効果が認められず、またこれより長くなると黄変、作業性の点で問題が生じ易くなる。さらに、熱処理の際の被処理体の固定方法としては、公知の方法を用いることができるが、被処理体の形状、厚みおよび熱処理温度、熱処理時間によって実験的に定められるべきであるが、例えば、被処理体がシート状の場合は、平板状支持体上での熱処理が好ましく、特に該被処理体の表面平滑性が必要となる場合は、平板状支持体の表面平滑性が重要となり、支持体としては研磨硝子、すり硝子などの硝子材料、アルミニウム、ステンレスなどの金属材料、テフロン、ポリイミドなどの高分子材料が好ましく用いられる。

【0063】以上により得られた被コーティング物に本発明によってコーティング組成物被覆し、ITOなどの透明導電膜を形成し、透明導電膜材料としての利用が可能である。透明導電膜材料としてはコンデンサ、抵抗体などの電気部品回路材料、電子写真や静電記録などの複写用材料、液晶ディスプレイ用、エレクトロクロミック

ディスプレイ用、エレクトロルミネッセンスディスプレイ用、タッチパネル用の信号入力用透明電極、太陽電池、光増幅器などの光電変換素子の他、帯電防止用、電磁波遮蔽用、面発熱体、センサーなどの各種用途に用いることができる。ITOなどの透明導電膜を形成した樹脂成形体を用いた場合、その導電性は高温においても維持されることから耐熱性透明導電膜材料として用いることができる。

【0064】また、例えば液晶ディスプレイ用基板用途に使用する場合、本発明により樹脂成形体上に形成された透明被膜は、膜厚が均一で、さらに外観異常がないことから、コーティング物の片面または両面に、耐久性の優れた金属酸化物膜、金属窒化物膜が単独あるいは組み合わせられて積層可能である。金属酸化物膜、金属窒化物膜の形成方法は特に制限はなく、二極スパッタ、三極または四極スパッタ、高速低温（マグネトロン）スパッタ、イオンビームスパッタ、対向ターゲットスパッタ、高周波放電スパッタ、リアクティブスパッタ、バイアスパッタ、非対称交流スパッタ、ゲッタスパッタ等の通常公知のスパッタ方式を用いることができる。例えば、高周波放電スパッタリング法による、金属酸化物膜および／または金属窒化物膜は、誘電体、または絶縁体である金属酸化物または金属窒化物をスパッタリングゲートとして用い、不活性ガス雰囲気下および／または活性ガス雰囲気下で成膜される。金属酸化物膜および／または金属窒化物膜としては、例えば、Al、Si、Zr、Ti、Y、Yb、Mg、Ta、Ce、Hf等から選ばれた一種、あるいは二種以上の混合物の金属の酸化物および／または窒化物が挙げられるが、コスト、透明性、ガスバリア性、金属酸化物膜および／または金属窒化物膜上に設けられる透明導電膜の耐久性の観点から、Al、Si、Tiから選ばれた一種、あるいは二種以上の混合物の金属の酸化物および／または窒化物が好適である。また、スパッタリング用ガスとしては、He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn等の不活性ガス好ましく用いられるが、コスト、入手の容易性、スパッタリング率の観点から、Arが特に好ましく使用される。また、活性ガスとしては、O₂、N₂、CO、CO₂等が用いられるが、金属酸化物膜成膜に際しては、スパッタリング中のO₂欠損を補う目的で、O₂が好ましく用いられる。O₂濃度（不活性ガスに対する分圧）としては、透明被膜の種類、基板温度、ターゲット材料、スパッタリングレート、投入電力によって適宜選択されるが、0.1～10%が一般的である。本発明においては、透明被膜のプラズマダメージの軽減の観点から5%以下が好ましく、より好ましくは1%以下である。金属酸化物膜および／または金属窒化物膜の膜厚については、特に限定されないが、成膜時間、ガスバリア性付与、透明導電膜の耐久性の観点から、50～2000オングストロームが好ましく、100～1200オングストロームがさらに好ま

しい。

【0065】透明導電膜としては、ITO、酸化錫、酸化カドミウムなどの金属酸化物、金、銀、銅、パラジウム、ニッケル、アルミニウム、クロムなどの金属、導電性高分子などの導電性薄膜が用いられる。中でも透明性、低抵抗などの諸特性を考慮した場合、ITOが好ましく用いられる。ITO膜などの成膜方法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、コーティング法、スプレイ法などの公知の手法を用いることができる。また、スパッタリング法としては、直流方式、高周波方式、マグネトロン方式などの公知の方法が用いられる〔スパッタリング現象（金原榮著、東京大学出版会発行、1984）参照〕。成膜時の基板温度は、透明性、低抵抗化、接着性、耐熱性、耐薬品性を考慮し、樹脂成形体、被膜の種類などによって適宜選択される。また、ITOの組成比は透明導電膜として要求される、表面抵抗値、比抵抗、透明性等によって決定されることが好ましいが、低抵抗化、透明性の観点から、SnO₂の含有量を25重量%以下とすることが好ましく、さらに、より低抵抗値にするためには、ITOターゲットをITOの真密度に近かつけた高密度ITOターゲットの使用が好適である。透明導電膜の膜厚は、特に限定されないが、導電性、成膜時間の観点から、150～5000オングストロームの範囲から適宜選択されることが好ましい。本発明の被膜の製造方法はTN（Twisted Nematic）型、STN（Super Twisted Nematic）型、強誘電液晶（FLC：Ferroelectric Liquid Crystal）型などの単純マトリックス型、MI（Metal-Insulator-Metal）型、TFT（Thin-Film Transistor）型などのアクティブマトリックス型などの液晶ディスプレイ用プラスチック基板の製造に適用可能であるが、製造プロセスが比較的単純であることから単純マトリックス型液晶ディスプレイ用プラスチック基板の製造に好ましく用いられる。

【0066】本発明により製造される被膜で被覆、すなわちガスバリア膜および／またはハードコート膜等で被覆された樹脂板を液晶ディスプレイ用基板として使用する場合、コーティング物上に必要に応じて金属窒化物および／または金属酸化物を積層し、さらに透明導電膜を形成し導電膜付き樹脂板にすることが可能であり、透明導電膜付き樹脂板の透明導電膜面で液晶を挟んだ構成をとる。すなわち、従来のガラス基板を使用した液晶ディスプレイにおいて、透明導電膜付き樹脂板によりガラス基板を代替した構成となる。必要に応じて、透明導電膜上にパッシベーション膜、さらにその上に配向膜が設けられた基板により液晶層を挟持した構成をとる。液晶層を挟持した基板の外側には偏向板が設けられる。液晶ディスプレイには必要に応じてさらに位相差板や光反射板

などが用いられる。

【0067】透明導電膜付き樹脂板を用いた液晶ディスプレイの製造方法としては、公知の方法を適用することができる。例えば、単純マトリックス型液晶ディスプレイの場合〔液晶デバイスハンドブック（日本学術振興会第142委員会編、日刊工業新聞社発行、1989）p. 531参照〕、基板を洗浄後、透明導電膜成膜、透明導電膜微細加工（レジスト塗布、現像、エッチング、レジスト洗浄除去）、配向膜形成、ラビング処理、洗浄、シール剤印刷、基板張合せ、加熱・加圧、真空脱気、液晶注入、注入口封止、液晶セル分断、偏向板・光反射板等の張付けなどの工程を順次経ることによって液晶ディスプレイ素子が得られる。これらの液晶ディスプレイ製造工程においては、該樹脂成形体を使用した液晶ディスプレイ用基板の耐熱性、機械的特性、機械的特性などの諸特性を考慮して製造条件が設定されるべきである。

【0068】上記のような、光学特性が重要な用途の光学物品の製造に用いる場合は、被膜付き樹脂成形体の透明性は、無着色時の全光線透過率を指標として表した場合、60%以上が好ましく、より好ましくは80%である。また、光学等方性が要求される用途、例えば、液晶ディスプレイ用基板、光ディスク基板などに適用する場合には、被膜付き樹脂成形体の複屈折は30nm以下が好ましく、より好ましくは15nm以下である。

【0069】本発明の被膜の製造方法は、膜厚の均一性、異物等による表面欠陥が少ないことから、眼鏡レンズ、サングラスレンズ、カメラ用レンズ、ビデオカメラ用レンズ、ゴーグル用レンズ、コンタクトレンズなどの光学レンズ用に、さらには、光ディスク基板や液晶ディスプレイ用基板、液晶ディスプレイの光導光板、エレクトロクロミックディスプレイ用基板、エレクトロルミネッセンスディスプレイ用基板などの各種ディスプレイの基板材料に、自動車、航空機などのフロント、リア、ルーフなどの窓用基板などのコーティングに好適であり、特に、表面精度の必要な液晶ディスプレイ用基板等の各種ディスプレイの基板材料の製造に好適である。

【0070】

【実施例】以下、本発明を実施例をもとにさらに具体的に説明する。

【0071】実施例中の全光線透過率はスガ試験機

（株）製、SMコンピューターを用いて測定した。耐溶剤性はアセトンを含浸させたガーゼで表面をラビングし、その時の光沢変化を目視により評価した。また、ガラス転移温度は、Mettler DSC30を用いて測定した。値は、JIS規格K-7121に従って、2nd runのTm_gを読み取った。

【0072】被膜の膜厚は、小坂研究所（株）製 表面粗さ測定器 SE-3300で測定し、外観は、目視で観察した。

【0073】また、導電膜付き樹脂板の表面抵抗は、三菱油化（株）製 Loresta MCP-TESTER-FPを使用し、室温で測定した。ガスバリア性評価は、（株）柳本製作所製差圧式ガス透過率測定システムGTR-30XDを用いて、差圧式定常法により酸素透過率を測定した。さらに、導電膜の耐久性評価として、耐熱性は、180℃に設定したオープン中で2時間加熱し、室温まで冷却し、導電膜付き樹脂板の外観を目視で観察した。耐薬品性は、3%水酸化ナトリウム水溶液を40℃に加温し、5分間、導電膜付き樹脂板を浸漬し、その後流水で5分間洗浄を行い、精製水で置換した後、ガーゼで水切りを行い、外観を目視で観察した。

【0074】実施例1

（1）樹脂成形体の製造方法

以下に樹脂成形体の製造方法の一例を示す。

【0075】

N-イソプロピルマレイミド	20.5g
N-シクロヘキシルマレイミド	6.0g
スチレン	18.5g
ジビニルベンゼン	5.0g
アゾビスイソブチロニトリル	0.05g

を混合溶解させ、キャスト重合により、注型成形した。キャスト重合は、次のように行った。

【0076】大きさ150mm×150mm、厚さ5mmの2枚のガラス板の外周辺部を、軟質塩化ビニル製ガasketで貼り、2枚のガラス板の距離が0.5mmになるように組立てた。この組立てたガラス板の中へ、前記の単体混合物を注入し、70℃で8時間、100℃で1時間、さらに150℃で1時間重合させ、透明な樹脂成形体を得た。

【0077】この樹脂成形体のガラス転移温度は185℃であり、全光線透過率は90%であった。また、耐溶剤性も良好なものであった。

【0078】（2）コーティング組成物（I）の調整
回転子を備えた反応器中にフェニルトリメトキシシラン10gを仕込み、液温を20℃に保ち、マグネチックスターラーで攪拌しながら0.01規定の塩酸水溶液2.7gを徐々に滴下した。滴下終了後冷却をやめて、フェニルトリメトキシシランの加水分解物を得た。

【0079】前記フェニルトリメトキシシラン加水分解物にジアセトンアルコール43g、ジメチルホルムアミド30g、ベンジルアルコール73g、シリコン系界面活性剤、0.7g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、商品名エポコート827）43gを添加混合し、さらにコロイド状シリカゾル（触媒化成工業（株）製、商品名OSCAL-1235、平均粒子径45nm）337g、アルミニウムアセチルアセトネート2.8gを添加し、充分攪拌した後、コーティング組成物（I）とした。

【0080】（3）被膜の形成

前記(2)で得られたコーティング組成物(I)を、プランジャーポンプによる循環濾過装置の付いたオーバーフロー式コーティング槽に移し、被コーティング物の浸漬5分前から30秒前まで流量2L/分で循環濾過(濾材:0.5 μ m PTFE製メンブレンフィルター)によるコーティング組成物(I)の攪拌を行った後、前記

(1)によって得られた樹脂成形体を浸漬速度30cm/分で浸漬した。次いで、浸漬速度20cm/分で引き上げ塗布を完了した。さらに、連続して、前記同様に浸漬前にはコーティング組成物(I)を攪拌し、樹脂成形体を30枚コーティングした。コーティング組成物の硬化は、90℃で10分間の予備硬化を行い、さらに150℃で1時間加熱して、樹脂成形体上に透明被膜を形成した。これらの透明被膜付き樹脂成形体の被膜の膜厚を測定したところ、1.4 μ m \pm 0.2 μ mと膜厚むらが小さく、さらに、同時に塗布した板の板間の膜厚レンジも0.2 μ m以下と優れた膜厚分布を有していた。また、異物等の表面欠陥も見られなかった。

【0081】(4) 導電膜付き樹脂板の製法

前記(3)によって得られた透明被膜付き樹脂成形体上に、SiO₂を高周波放電スパッタリング法により、ターゲット材料にSiO₂を使用し、到達真空度を5 \times 10⁻⁵Torrに設定し、スパッタ導入ガスにArを用い、スパッタ成膜真空度2 \times 10⁻³Torr、投入電力1.5kw、基板温度120℃、スパッタリングレイトを50オングストローム/分のスパッタリング条件で、600オングストローム成膜し、さらにその上に、インジウム・スズ混合酸化物(ITO)を主成分とする透明導電薄膜を直流マグネトロンスパッタリング法により、ターゲット材料にITO(SnO₂10wt%)を用い、到達真空度を5 \times 10⁻⁵Torrに設定し、スパッタ導入ガスにArおよびO₂を用い、スパッタ成膜真空度2 \times 10⁻³Torr、投入電力1.5kw、基板温度120℃、スパッタリングレイトを100オングストローム/分のスパッタリング条件で、2000オングストローム成膜した。ITO膜を形成した面の室温における表面抵抗は、20 Ω /cm²であった。この導電膜付き樹脂板を用い耐熱性、耐薬品性評価をしたところ、外観に何ら変化がなく、また、表面抵抗を測定したところ初期の値と同じ20 Ω /cm²であり、優れた耐熱性、耐薬品性を有することを確認した。また、酸素透過率は、0.4cc/m²·day·atmを示し、良好なガスバリア性を有していた。

実施例2

(1) コーティング組成物(II)の調整

回転子を備えた反応器中に γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン95.3gを仕込み、液温を10℃に保ち、マグネチックススターラーで攪拌しながら0.01規定の塩酸水溶液21.8gを徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめて、 γ -グリシドキシプロピルトリメ

トキシシランの加水分解物を得た。

【0082】前記フェニルトリメトキシシラン加水分解物5g、ポリビニルアルコール(平均重合度600、鹸化度91.0~94.0モル%)の50重量%水溶液90g、水260g、1,4-ジオキサン50g、メチルアルコール100g、フッ素系界面活性剤0.5g、さらにコロイド状シリカゾル(触媒化成工業(株)製、商品名OSCAL-1132、平均粒子径11 μ m)166g、アルミニウムアセチルアセトネート5gをビーカーに添加し、充分攪拌溶解した後、コーティング組成物(II)とした。

【0083】(2) 被膜の形成

実施例1の(3)に記載のコーティング組成物(I)を上記(1)のコーティング組成物(II)に変更した以外は、同様にコーティングを行ない、30枚の樹脂成形体上に透明被膜を設けた。

【0084】これらの透明被膜付き樹脂成形体の被膜の膜厚を測定したところ、0.9 μ m \pm 0.1 μ mと膜厚むらが小さく、さらに、同時に塗布した板の板間の膜厚レンジも0.2 μ m以下と優れた膜厚分布を有していた。また、異物等の表面欠陥も見られなかった。

【0085】また、このコーティング基板の酸素透過率は、0.08cc/m²·day·atmを示し、良好なガスバリア性を有していた。

【0086】実施例3

実施例1の(3)の樹脂成形体を、実施例2の(2)で得られた透明被膜付き樹脂成形体に変更した以外は、同様にコーティングを行ない、透明被膜付き樹脂成形体を30枚得た。これらの被膜上に異物等の表面欠陥が見られなかった。

【0087】さらに、上記透明被膜付き樹脂成形体に実施例1と同様にSiO₂膜、ITO膜を形成したところ、ITO膜を形成した面の室温における表面抵抗は、22 Ω /cm²であった。この導電膜付き樹脂板を用い耐熱性、耐薬品性評価をしたところ、外観に何ら変化がなく、また、表面抵抗を測定したところ初期の値と同じ22 Ω /cm²であり、優れた耐熱性、耐薬品性を有することを確認した。また、酸素透過率は、0.07cc/m²·day·atmを示し、良好なガスバリア性を有していた。

【0088】比較例1

実施例1の(3)において、被コーティング物浸漬前に塗料攪拌を行わず、樹脂成形体に透明被膜を設けたところ、最初から5枚は、異物等による表面欠陥は見られなかったが、6枚目以降については、被膜表面に異物が発生し、これらの透明被膜付き樹脂成形体の被膜の膜厚を測定したところ、1.4 μ m \pm 0.5 μ mと膜厚むらが大きく、さらに、同時に塗布した板の板間の膜厚レンジも0.5 μ mと膜厚分布も不十分であった。

【0089】比較例2

実施例 3 において、被コーティング物の浸漬 10 分前から 6 分前まで、循環濾過による攪拌を行なった以外は、同様に透明被膜付き樹脂成形体を得た。その結果、最初から 7 枚は、異物等による表面欠陥は見られなかったが、8 枚目以降については、被膜表面に異物が付着し、これらの透明被膜付き樹脂成形体の被膜の膜厚を測定したところ、 $2.5 \mu\text{m} \pm 0.5 \mu\text{m}$ と膜厚むらが大き

く、さらに、板内の膜厚レンジも $0.7 \mu\text{m}$ と膜厚分布も不十分であった。

【0090】

【発明の効果】本発明により、被コーティング物上に、膜厚の均一性に優れ、異物などの表面欠陥がない被膜を得ることができる。